

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-113976

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

H05B 33/14

H05B 33/22

H05B 33/26

(21)Application number : 10-300366

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 07.10.1998

(72)Inventor : EBISAWA AKIRA  
ONIZUKA OSAMU  
ARAI MICHIO  
ENDO HIROYUKI  
KAWASHIMA MASAYUKI  
HAYAKAWA TOSHIO

## (54) ORGANIC EL ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a long-life organic EL element capable of being easily manufactured, excluding the effect of moisture to the utmost, reducing aging deterioration, particularly the expansion of a nonluminescent area and the change of luminance, and capable of maintaining initial performance for a long period.

SOLUTION: An organic EL structure provided with a hole injection electrode, an electron injection electrode and organic layers including one or more kinds of luminescence layers provided between these electrodes is stored in an airtight case, and one or more kinds of calcium hydride, strontium hydride, barium hydride and aluminum hydride lithium are arranged in the airtight case to form this organic EL element. The electron injection electrode contains one or more kinds of an alkaline metal and an alkaline earth metal. At least one layer of the organic layers contains one or more kinds of the alkaline metal and the alkaline earth metal.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-113976

(P2000-113976A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 5 B	33/04	H 0 5 B	3 K 0 0 7
	33/14		
	33/22		A
			A
			C
	33/26		Z
		33/26	
		審査請求 未請求 請求項の数11	F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-300366

(22) 出願日 平成10年10月7日 (1998. 10. 7)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 海老沢 晃

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 鬼塚 理

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化、特に非発光面積の拡大、輝度の変化が小さく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の発光層を含む有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化バリウムおよび水素化アルミニウムリチウムの1種以上が配置されている。そして、前記電子注入電極がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有する。または、前記有機層のうち少なくとも1層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた 1 種以上の発光層を含む有機層とを有する有機 EL 構造体が気密ケースに収納されており、

前記気密ケース内に、水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化バリウムおよび水素化アルミニウムリチウムの 1 種以上が配置されており、

前記電子注入電極がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか 1 種以上を含有する有機 EL 素子。

【請求項 2】 前記電子注入電極の膜厚が 1 nm 以下である請求項 1 の有機 EL 素子。

【請求項 3】 前記有機層のうち少なくとも 1 層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか 1 種以上を含有する請求項 1 または 2 の有機 EL 素子。

【請求項 4】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた 1 種以上の発光層を含む有機層とを有する有機 EL 構造体が気密ケースに収納されており、

前記気密ケース内に、水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化バリウムおよび水素化アルミニウムリチウムの 1 種以上が配置されており、

前記有機層のうち少なくとも 1 層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか 1 種以上を含有する有機 EL 素子。

【請求項 5】 前記有機層が前記電子注入電極と前記発光層との間に電子注入層を有し、

前記電子注入層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか 1 種以上を含有する請求項 3 または 4 の有機 EL 素子。

【請求項 6】 前記電子注入電極がアルカリ金属の合金、これらの酸化物、これらのフッ化物、アルカリ土類金属の合金、これらの酸化物およびこれらのフッ化物のいずれか 1 種以上を含有する請求項 1、2、3 または 5 のいずれかの有機 EL 素子。

【請求項 7】 前記電子注入電極および／または前記有機層がリチウムを含有する請求項 1～6 のいずれかの有機 EL 素子。

【請求項 8】 前記電子注入電極がアルミニウムリチウム合金、酸化リチウムおよびフッ化リチウムのいずれか 1 種以上を含有する請求項 7 の有機 EL 素子。

【請求項 9】 前記有機層のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量が 0.1～10 wt% である請求項 3、4、5 または 7 のいずれかの有機 EL 素子。

【請求項 10】 前記気密ケースが、前記有機 EL 構造体が積層されている基板と、前記有機 EL 構造体上に所定の空隙を設けて配置された封止板と、前記封止板を前記基板に密着する封止用接着剤とを有する請求項 1～9 のいずれかの有機 EL 素子。

【請求項 11】 前記空隙に窒素が充填されており、前記気密ケース内に水素化カルシウムおよび／または水素化ストロンチウムが配置されている請求項 10 の有機 EL 素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機 EL 素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、有機 EL 素子が盛んに研究されている。これは、錫ドープ酸化インジウム (ITO) などの透明電極 (ホール注入電極) 上にトリフェニルジアミン (TPD) などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、その上にアルミキノリノール錯体 (Alq3) などの蛍光物質を発光層として積層し、さらに Mg などの仕事関数の小さな金属電極 (電子注入電極) を形成した基本構成を有する素子で、10 V 前後の電圧で数 100 から数 10,000 cd/m<sup>2</sup> ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】このような有機 EL 素子の電子注入電極として用いられる材料は、発光層や電子注入輸送層等へ電子を多く注入するものが有効であると考えられている。換言すれば、仕事関数の小さい材料ほど電子注入電極として適していると言える。仕事関数の小さい材料としては種々のものがあるが、有機 EL 素子の電子注入電極として用いられるものとしては、例えば、特開平 2-15595 号公報には、アルカリ金属以外の複数の金属からなり、かつ、これらの金属の少なくとも 1 種の金属の仕事関数が 4 eV 未満である電子注入電極として、例えば MgAg が開示されている。

【0004】また、仕事関数の小さいものとしてはアルカリ金属が好ましく、米国特許第 3173050 号、同 3382394 号明細書には、アルカリ金属として、例えば NaK が記載されている。特に、電子注入電極に Li を用いると、高輝度の有機 EL 素子が得られる。

【0005】アルカリ金属を用いた電子注入電極として、例えば、特開昭 60-165771 号公報、特開平 4-212287 号公報、特開平 5-121172 号公報、特開平 5-159882 号公報に記載されている AlLi 合金を用いた電子注入電極が知られている。これらの公報に記載されている AlLi 合金の Li の濃度を挙げると、(1) 特開昭 60-165771 号公報では、Li 濃度が 3.6～99.8 at% (1～99 wt%)、好ましくは 29.5～79.1 at% (10～50 wt%) の AlLi 合金が記載されている。(2) 特開平 4-212287 号公報では、Li 濃度が 6 at% 以上、好ましくは 6～30 at% の AlLi 合金が記載されている。(3) 特開平 5-121172 号公報では、Li 濃度が 0.0377～0.38 at% (0.01～0.1 : 100 wt 比) の AlLi 合金、また好ましくは、Li 濃

度が15.9at%以下(50以下:100wt比)のAlLi合金が記載されている。(4)特開平5-159882号公報では、Li濃度が5~90at%のAlLi合金が記載されている。

【0006】さらには、特開平9-17574号公報では、電子注入電極(層)として、アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)の化合物、特に、アルカリ金属の酸化物、過酸化物、複合酸化物、ハロゲン化物、窒化物、アルカリ金属塩が開示されている。具体的には、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{LiBO}_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等が挙げられている。

【0007】また、特開平10-74586号公報では、電子注入電極として、アルカリフッ化物、アルカリ土類フッ化物、具体的には $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{MgCa}_2$ が開示されている。

【0008】しかしながら、Liのように仕事関数の小さい材料は酸素や水分に対して反応性が高く、化学的に不安定である。Li等アルカリ金属を含む電子注入電極を用いた有機EL素子は、非常に高い輝度を得られるが、駆動中に輝度が上昇していくという問題がある。これは、駆動時の発熱によって電極と有機層の界面がアニールされ、I(電流)-V(電圧)曲線が駆動時間とともに変化し、同じ印加電圧でも電流値が大きくなってしまいうためである。なお、I(電流)-L(輝度)曲線は駆動時間によってほとんど変化しない。

【0009】また、前述のMgAg等、アルカリ土類金属を電子注入電極に用いた場合にも、アルカリ金属の場合と同様、駆動中に輝度が上昇していくという問題がある。

【0010】ところで、有機EL素子は、水分に非常に弱いという問題がある。水分の影響により、例えば、発光層と電極層との間で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりして、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、発光面積が縮小したりして所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。

【0011】この問題を解決するための方法として、例えば、特開平5-36475号公報、同5-89959号公報、同7-169567号公報等に記載されているように、有機EL積層構造体部分を被う気密ケース、封止層等を基板上に密着固定して外部と遮断する技術が知られている。

【0012】しかし、このような封止層等を設けたとしても、やはり、駆動時間の経過に伴い外部から侵入する水分の影響によって、発光輝度が減少したり、ダークスポットが生じたり、これが拡大したりして発光面積が縮小し、素子が劣化し、ひいては、発光不良が悪化して使用不能になってしまう。

【0013】また、有機EL構造体を気密ケース内に収納し、このケース内に乾燥剤を配置することが提案されている。例えば、特開平3-261091号公報には、

乾燥剤として五酸化二リン( $\text{P}_2\text{O}_5$ )が開示されている。しかし、 $\text{P}_2\text{O}_5$ は水分を吸収してその水に溶解(潮解)し、リン酸となり、有機EL構造体に悪影響を及ぼしてしまう。また、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の封入方法が著しく限られ、実用的ではない。

【0014】特開平6-176867号公報には、微粉末固体脱水剤、具体的には、ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、酸化カルシウムが挙げられている。しかし、ゼオライトのような水分を物理吸着する乾燥剤は、有機EL素子が発光する際の熱で吸着した水分を放出してしまうので、十分な寿命が得られない。

【0015】これに対し、特開平9-148066号公報には、乾燥剤として化学的に水分を吸着するとともに吸湿しても固体状態を維持する化合物、具体的には、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属ハロゲン化物が挙げられている。これらの化合物は水分を化学吸着するので、水分の再放出が起こらず、素子の寿命は長くなる。しかし、素子の寿命としてはまだ不十分である。

【0016】本発明者らは、特願平10-181458号において、乾燥剤として水素化カルシウムおよび/または水素化アルミニウムリチウムを用いることを提案している。これらを乾燥剤に用いると、有機EL素子の寿命が飛躍的に長くなる。しかし、このものは、従来問題であった非発光面積の拡大による素子劣化に対しては抜群の効果がある一方で、駆動時間とともに輝度が低下していくという問題がある。これは、I(電流)-V(電圧)曲線が駆動時間とともに変化し、同じ印加電圧でも電流値が小さくなってしまいうためである。なお、I(電流)-L(輝度)曲線は駆動時間によってほとんど変化しない。

#### 【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化、特に非発光面積の拡大、輝度の変化が小さく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子を提供することである。

#### 【0018】

【課題を解決するための手段】このような目的は以下の構成により達成することができる。

【0019】(1) ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の発光層を含む有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化バリウムおよび水素化アルミニウムリチウムの1種以上が配置されており、前記電子注入電極がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有する有機EL素子。

(2) 前記電子注入電極の膜厚が1nm以下である上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記有機層のうち少なくとも1層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有する上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の発光層を含む有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化バリウムおよび水素化アルミニウムリチウムの1種以上が配置されており、前記有機層のうち少なくとも1層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有する有機EL素子。

(5) 前記有機層が前記電子注入電極と前記発光層との間に電子注入層を有し、前記電子注入層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有する上記(3)または(4)の有機EL素子。

(6) 前記電子注入電極がアルカリ金属の合金、これらの酸化物、これらのフッ化物、アルカリ土類金属の合金、これらの酸化物およびこれらのフッ化物のいずれか1種以上を含有する上記(1)、(2)、(3)または(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 前記電子注入電極および/または前記有機層がリチウムを含有する上記(1)～(6)のいずれかの有機EL素子。

(8) 前記電子注入電極がアルミニウムリチウム合金、酸化リチウムおよびフッ化リチウムのいずれか1種以上を含有する上記(7)の有機EL素子。

(9) 前記有機層のアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の含有量が0.1～10wt%である上記(3)、(4)、(5)または(7)のいずれかの有機EL素子。

(10) 前記気密ケースが、前記有機EL構造体が積層されている基板と、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置された封止板と、前記封止板を前記基板に密着する封止用接着剤とを有する上記(1)～(9)のいずれかの有機EL素子。

(11) 前記空隙に窒素が充填されており、前記気密ケース内に水素化カルシウムおよび/または水素化ストロンチウムが配置されている上記(10)の有機EL素子。

#### 【0020】

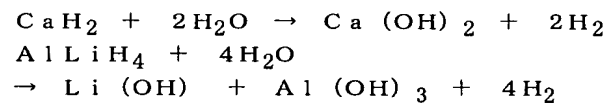
【作用】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の発光層を含む有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、この気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化バリウムおよび水素化アルミニウムリチウムの1種以上が配置されている。そして、電子注入電極がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有する。この電子注入電極の膜厚は1nm以下であることが好ましい。また

は、有機層のうち少なくとも1層、好ましくは電子注入層がアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有する。その含有量は0.1～10wt%、特に1～3wt%であることが好ましい。

【0021】このように気密ケース内に乾燥剤として水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化バリウムおよび水素化アルミニウムリチウムの1種以上、好ましくは水素化カルシウムおよび/または水素化ストロンチウムを配置することにより、特に封止した後、侵入してくる水分を除去し、気密ケース内の水分濃度を下げることができるので、非発光面積の拡大が長時間ほとんど起こらず、素子の寿命が飛躍的に長くなる。

【0022】水素化カルシウム、水素化アルミニウムリチウムは、下記の化学反応式に従って水分を除去する。水素化ストロンチウム、水素化バリウムは、下記の水素化カルシウムの式と同様の化学反応式に従って水分を除去する。

#### 【0023】



【0024】水と反応した後の化合物(水酸化物)は安定に存在するので、一度除去した水分の再放出が起こらない。しかも、上記のようなものを乾燥剤に用いることにより、水分除去に伴って水素が発生し、気密ケース内が還元雰囲気となるので、電極、特に電子注入電極の劣化が防止され、素子の寿命はさらに延びる。従って、特開平9-148066号公報の化合物を用いる場合よりも長寿命である。また、上記の式に従い、水蒸気吸着時に水素が等モル発生するので気密ケース内の内圧の変化が極めて小さいか、なく、密封性を保つ上でも好ましい。特開平9-148066号公報の化合物はこの点でも不利である。

【0025】しかも、吸湿しても固体状態が保たれるので、有機EL構造体と非接触の状態で配置すれば素子に悪影響を及ぼすことはなく、また、気密ケース内に容易に封入することができる。

【0026】さらに、本発明では、電子注入電極がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有することにより高輝度が得られるとともに、その膜厚を1nm以下と従来よりも比較的薄くし、上記のような乾燥剤と併用することで輝度の変動がほとんど起こらず、一定の輝度が長時間得られるようになる。

【0027】または、有機層のうち少なくとも1層、好ましくは電子注入電極に接する有機層、つまり、電子注入層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか1種以上を含有することによっても高輝度が得られ、上記のような乾燥剤と併用することで輝度の変動がほとんど起こらず、一定の輝度が長時間得られるようになる。この場合、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金

属の含有量が多すぎても少なすぎても輝度の変動が大きくなる傾向があり、0.1~10wt%であることが好ましい。特に、電子注入電極の界面から0~50nmの範囲に1~3wt%含有することが好ましい。

【0028】これは、乾燥剤が水分を吸収・除去する際に放出する水素がアルカリ金属、アルカリ土類金属に対して還元効果があり、電子注入電極および／または電子注入層が含有するアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属が水素化されることで安定化され、輝度変化がなくなると考えられる。気密ケース内には水素が過剰に存在するので、水素化合物が安定に存在する。

【0029】なお、前述の通り、従来の有機EL素子は、電子注入電極として仕事関数の小さい材料、つまり、アルカリ金属、アルカリ土類金属を用いており、駆動時間とともに輝度が上昇するという問題があった。それに対し、本発明の有機EL素子は、長時間一定の輝度を安定して得られ、性能の経時変化が非常に小さい。また、その製造も容易である。

#### 【0030】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の発光層を含む有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、この気密ケース内に、有機EL構造体に非接触の状態で、水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化バリウムおよび水素化アルミニウムリチウムの1種以上が配置されている。乾燥剤の水素化カルシウム(CaH<sub>2</sub>)、水素化ストロンチウム(SrH<sub>2</sub>)、水素化バリウム(BaH<sub>2</sub>)、水素化アルミニウムリチウム(AlLiH<sub>4</sub>)の当初の組成は、化学量論組成から多少偏倚していてもよい。これらは、できるだけ大気中の水分と接触しないようにしてケース内に封入する。

【0031】乾燥剤にCaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>のいずれを用いても同様の効果が得られるが、反応性の高いAlLiH<sub>4</sub>は気密ケース内の封止ガスにArを用いなければならない場合もあるので、N<sub>2</sub>を用いることができるCaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>の方が好ましい。また、BaH<sub>2</sub>は安定性が劣るので、特にCaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>を乾燥剤として用いることが好ましい。

【0032】CaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>は、気密ケース内に、気密ケース内の空間1mm<sup>3</sup>当たり0.0001~0.5mg程度配置することが好ましい。配置するCaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>がこれより少ないと、水分の除去が十分にはできなくなってくる。CaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>は多いほど水分が除去されて素子の寿命は延びるが、有機EL構造体に接触すると、逆に悪影響が生じる。通常、配置できる量の上限は、1mg/mm<sup>3</sup>程度である。CaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>を併用する場合でも、そ

の合計量が前記の範囲内であることが好ましい。

【0033】CaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>は粒子として用いてもよく、その際の平均粒径は、0.01~10μm程度が好ましい。粒径がこれより大きいと、表面積が減少してくるので、吸水性が低下してくる。これより小さいと、吸水性を維持したままでの保管と取り扱いが困難になってくる。

【0034】CaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>は、気密ケース内に、悪影響を避けるために有機EL構造体に接触しないように配置する。配置方法は特に限定されず、例えば、CaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>を成形体として気密ケース内に固定する方法、多孔質テフロン等の通気性を有する袋や容器にCaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>を入れてケース内に固定する方法、基板や封止板に窪みや仕切りを設けてそこにCaH<sub>2</sub>、SrH<sub>2</sub>、BaH<sub>2</sub>、AlLiH<sub>4</sub>を配置する方法等がある。また、スクリーン印刷や反応性スパッタ法等で気密ケース内に薄膜ないし厚膜として配置してもよい。この際、膜の厚さは0.1~100μm程度が好ましい。

【0035】次に、本発明の有機EL素子を構成する有機EL構造体について説明する。本発明の有機EL構造体は、基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する。有機層は、それぞれ少なくとも1層の電子注入層および発光層を有し、その上に電子注入電極を有し、さらに最上層として保護電極を設けてもよい。なお、電子注入層はなくてもよい。

【0036】まず、電子注入電極について説明する。

【0037】電子注入電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質、つまり、アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)、アルカリ土類金属(Mg、Ca、Sr、Ba)のいずれか1種以上を含有する。特に、Liを用いると高輝度が得られるので、好ましい。これらは、金属元素単体で用いてもよいが、これらの合金、これらの酸化物およびこれらのフッ化物のいずれかを用いることが好ましい。これらの酸化物、フッ化物は、通常、その化学量論組成で存在するが、O量、F量は多少偏倚していてもよい。また、これらは1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。合金系としては、特に限定されないが、例えばAg・Mg(Ag:1~20at%)、Al・Li(Li:0.3~14at%)、In・Mg(Mg:50~80at%)、Al・Ca(Ca:5~20at%)等が好ましい。

【0038】電子注入電極としては、これらの中でも、特にAl・Li(Li:0.4~6.5(ただし6.5を含まず)at%)または(Li:6.5~14at%)、Li<sub>2</sub>O、LiFが好ましい。

【0039】また、電子注入電極として、アルカリ金属の水素化合物(LiH、NaH、KH、RbH、Cs

H)、アルカリ土類金属 ( $MgH_2$ 、 $CaH_2$ 、 $SrH_2$ 、 $BaH_2$ ) のいずれか 1 種以上、好ましくは  $LiH$  を用いることも好ましい。

【0040】また、後述するように、有機層がアルカリ金属およびアルカリ土類金属のいずれか 1 種以上を含有する場合は、上記のようなものも電子注入電極として好ましく用いられるが、例えば、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Al$ 、 $Ag$ 、 $In$ 、 $Sn$ 、 $Zn$ 、 $Zr$ 、 $Er$ 、 $Eu$ 、 $Ga$ 、 $Hf$ 、 $Nd$ 、 $Rb$ 、 $Sc$ 、 $Sm$ 、 $Ta$ 、 $Y$ 、 $Yb$  等の金属元素単体、あるいは、 $HfC$ 、 $LaB_6$ 、 $MoC$ 、 $NbC$ 、 $PbS$ 、 $TaC$ 、 $ThC$ 、 $ThO_2$ 、 $ThS$ 、 $TiC$ 、 $TiN$ 、 $UC$ 、 $UN$ 、 $UO_2$ 、 $W_2C$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrC$ 、 $ZrN$ 、 $ZrO_2$  等の化合物を用いてもよい。また、安定性を向上させるためには、金属元素を含む 2 成分、3 成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、上記のもの以外に、例えば、 $Al \cdot In$  ( $In$ : 1~10at%)、 $Al \cdot R$  [ $R$ は $Y$ 、 $Sc$ を含む希土類元素を表す] 等のアルミニウム系合金等が好ましい。これらの中でも、特に  $Al$  単体や  $Al \cdot R$  ( $R$ : 0.1~25、特に 0.5~20at%) 等のアルミニウム系合金が、圧縮応力が発生しにくく、好ましい。これらの仕事関数は 4.5 eV 以下であり、特に仕事関数が 4.0 eV 以下の金属、合金が好ましい。

【0041】電子注入電極の厚さは 1 nm 以下、特に 0.5 nm 以下が好ましい。従来は、均一に成膜するために膜厚は 4 nm 以上が好ましいとされていたが、一定の輝度が長時間得られるという本発明の効果は、電子注入電極の膜厚が 1 nm 以下と薄い方が得られる。また、その下限値は、通常、0.1 nm 程度である。電子注入電極は、膜として存在せず、有機層表面 (界面) にアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の粒子が島状に存在していてもかまわない。

【0042】本発明の電子注入電極は、通常、アモルファス状態、または、結晶粒径が 100 nm 以下である。

【0043】電子注入電極は、蒸着、スパッタ法等で成膜される。

【0044】電子注入電極を蒸着法で形成する場合、真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}$  Pa 以下の真空度とし、蒸着速度は 0.01~1 nm/sec 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。

【0045】電子注入電極をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1~5 Pa の範囲が好ましい。また、成膜中にスパッタガスの圧力を前記範囲内で変化させることにより、濃度勾配を有する電子注入電極を容易に得ることができる。また、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が 20~65 Pa·cm を満たす成膜条件とすることが好ましい。

【0046】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される  $Ar$  等の不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えて  $N_2$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $NH_3$  等の反応性ガスが使用可能である。

【0047】スパッタ法としては RF 電源を用いた高周波スパッタ法や、DC スパッタ法等の中から好適なスパッタ法を用いて成膜すればよい。スパッタ装置の電力としては、好ましくは DC スパッタで 0.1~10 W/cm<sup>2</sup>、RF スパッタで 1~10 W/cm<sup>2</sup> の範囲である。また、成膜レートは 5~100 nm/min、特に 10~50 nm/min の範囲が好ましい。

【0048】次に、本発明の有機 EL 構造体に設けられる有機物層について述べる。

【0049】発光層は、ホール (正孔) および電子の輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0050】発光層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常 5~500 nm 程度、特に 10~300 nm とすることが好ましい。

【0051】有機 EL 素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭 63-26469 2 号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。また、トリス (8-キノリノラト) アルミニウム等の 8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平 8-12600 号のフェニルアントラセン誘導体、特開平 8-12969 号のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0052】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は 0.01~20 wt%、さらには 0.1~15 wt% であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせ使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0053】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには 8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭 63-26469 2 号、特開平 3-255190 号、特開平 5-70733 号、特開平 5-258859 号、特開平 6-215874 号等に開示されているものを挙げるができる。



【0054】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ{f}-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5, 7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ〔亜鉛（II）-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕等がある。

【0055】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 3-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 6-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 4-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 6-ジフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 4, 6-トリフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 3, 6-トリメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（1-ナフトラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2-ナフトラト）アルミニウム(III)、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)等であってもよい。

4-ジメチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）（3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト）（2-ナフトラト）アルミニウム(III)等がある。

【0056】このほか、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス（2, 4-ジメチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス（4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-4-メトキシキノリノラト）アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス（2-メチル-4-メトキシキノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス（5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス（2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III)等であってもよい。

【0057】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0058】発光層は電子注入層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0059】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層におけるドーパントの含有量は、ホール注入輸送性化合物と電子注入輸送性化合物との合計量に対して0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0060】混合層では、キャリアのホッピング伝導パ

スができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0061】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジシン化合物（トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0062】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0063】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス（8-キノリノラ）アルミニウム（Alq3）を用いることが好ましい。また、フェニルアントラセン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体を用いるのも好ましい。オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0064】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物／電子注入輸送性化合物の重量比が、1/99～99/1、さらに好ましくは10/90～90/10、特に好ましくは20/80～80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0065】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1～85nmとすることが好ましく、さらには5～60nm、特に5～50nmとすることが好ましい。

【0066】また、混合層の形成方法としては、異なる

蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0067】特に発光層として好ましいものに、8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体と、テトラアリアルベンジシン化合物に、ルブレン、クマリン等の蛍光物質をドーピングした混合層が挙げられる。8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体と、テトラアリアルベンジシン化合物との混合比は上記の範囲内であることが好ましい。ルブレン等のドーピング蛍光物質は、この混合層に対し、0.01～20mol%であることが好ましい。

【0068】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0069】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0070】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～10倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0071】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリアルベンジシン化合物（トリアリアルジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリア

ゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0072】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、ホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができ、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0073】また、必要に応じて設けられる電子注入層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0074】電子注入層は2層に分けて積層してもよく、その場合には、電子注入層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入層を2層以上設けるときも同様である。

【0075】本発明の有機EL素子では、電子注入電極に接する有機層少なくとも1層にアルカリ金属（Li、Na、K、Rb、Cs）、アルカリ土類金属（Mg、Ca、Sr、Ba）のいずれか1種以上を含有する含有することが好ましい。特に、Liを含有すると高輝度が得られるので、好ましい。このように電子注入電極に接する有機層に仕事関数の小さな金属をドーブし、有機物と相互作用（配位）させることで高輝度が得られる。アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有する有

機層は、通常、電子注入層および／または発光層、好ましくは電子注入層である。

【0076】電子注入層に含有されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の含有量は0.1~10wt%、特に1~3wt%が好ましい。含有量がこれより多くても少なくとも輝度が変動しやすくなる。また、含有量が少ないと高輝度が得られない。

【0077】アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の濃度は均一であってもよいが、電子注入電極側に存在すればよく、濃度勾配を有していてもよい。特に、電子注入電極の界面から0~50nmの範囲に1~3wt%含有することが好ましい。

【0078】有機層中のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属は、通常、原子状態で存在するが、数原子のクラスターを形成していてもよい。

【0079】アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含有する有機層は、有機物とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とを共蒸着することによって形成できる。

【0080】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0081】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-4</sup>Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0082】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0083】ホール注入電極としては、通常、基板側から発光した光を取り出す構造であるため、透明な電極が好ましく、ITO（錫ドーブ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーブ酸化インジウム）、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられるが、好ましくはITO、IZOが好ましい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1~20wt%が好ましく、さらに好ましくは5~12wt%が好ましい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、1~20wt%が好ましく、さらに好ましくは5~12wt%が好ましい。その他にSn、Ti、Pb等が酸化物の形で、酸化物換算にして1wt%以下含まれていてもよ

い。

【0084】ホール注入電極は、蒸着法等によっても形成できるが、スパッタ法により形成することが好ましい。ITO、IZO電極の形成にスパッタ法を用いる場合、好ましくは $\text{In}_2\text{O}_3$ に $\text{SnO}_2$ や $\text{ZnO}$ をドープしたターゲットを用いる。スパッタ法によりITO透明電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものよりも発光輝度の経時変化が少ない。スパッタ法としてはDCスパッタが好ましく、その投入電力としては、 $0.1 \sim 4 \text{ W/cm}^2$ の範囲が好ましい。特にDCスパッタ装置の電力としては、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ 、特に $0.2 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ の範囲が好ましい。また、成膜レートは $2 \sim 100 \text{ nm/min}$ 、特に $5 \sim 50 \text{ nm/min}$ の範囲が好ましい。

【0085】スパッタガスとしては、特に制限するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常 $0.1 \sim 20 \text{ Pa}$ 程度でよい。

【0086】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、通常 $5 \sim 50 \text{ nm}$ 、特に $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。

【0087】本発明の有機EL素子は、電子注入電極の上、つまり有機層と反対側に保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、電子注入電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、電子注入電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属（ただしTiを除く）、Tiまたは窒化チタン（TiN）のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al： $90 \sim 100 \text{ at\%}$ 、Ti： $90 \sim 100 \text{ at\%}$ 、TiN： $90 \sim 100 \text{ mol\%}$ 程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は $10 \text{ at\%}$ 以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から $10\%$ 程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が $10 \text{ at\%}$ 以下、さらに好ましくは $5 \text{ at\%}$ 以下、特に好ましくは $2 \text{ at\%}$ 以下含有していてもよい。遷移金属の含有量が少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0088】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保

し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは $50 \text{ nm}$ 以上、さらに好ましくは $100 \text{ nm}$ 以上、特に好ましくは $100 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、本発明の効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまう。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には通常 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 程度、その他の配線電極として機能される場合には $100 \sim 300 \text{ nm}$ 程度である。

【0089】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常 $50 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度とすればよい。

【0090】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、 $\text{SiO}_x$ 等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは $50 \sim 1200 \text{ nm}$ 程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0091】次に、本発明の有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子は、基板上に有機EL構造体が積層されており、この有機EL構造体の上に所定の空隙を有するように配置される封止板と、この封止板の接続部に配置され、封止板を基板から所定の距離に維持するスペーサーと、封止板を固定し、有機EL構造体を密閉するための封止用接着剤とを有する。そして、その密閉空間内に、乾燥剤の $\text{CaH}_2$ 、 $\text{SrH}_2$ 、 $\text{BaH}_2$ 、 $\text{AlLiH}_4$ が有機EL構造体に非接触の状態で配置されており、封止ガスが封入されている。

【0092】気密ケース内の封止ガスは、Ar、He、 $\text{N}_2$ 等の不活性ガスが用いられる。ただし、乾燥剤に $\text{CaH}_2$ 、 $\text{SrH}_2$ 、 $\text{BaH}_2$ を用いる場合は $\text{N}_2$ が好ましいが、乾燥剤に $\text{AlLiH}_4$ を用いる場合、高温になると封止ガスに $\text{N}_2$ を用いることができないので、Arを用いることが好ましい。この封止ガスの水分含有量は、 $100 \text{ ppm}$ 以下、さらには $10 \text{ ppm}$ 以下、特に $1 \text{ ppm}$ 以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常 $0.1 \text{ ppm}$ 程度である。このような封止ガスを用いることにより、有機EL構造体のホール注入電極、有機層、電子注入電極、または、これらの界面と水分等との化学反応等による劣化が抑制され、初期性能が長期間維持できる。

【0093】封止板の材料としては、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、より好ましくはガラスが好ましい。このようなガラス材として、例えば、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケ

10

20

30

40

50

イ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものが好ましい。また、封止板は、平板状であることが好ましい。封止板にほりこみ等を設け、そこに乾燥剤を配置してもよいが、ほりこみを設けるのはコストアップになるので、安価な平板ガラスを用いることが好ましい。その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、 $\text{SiO}_2$ バリアーコート処理等が好ましい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0094】封止板の高さを調整する手段としては、特に制限されるものではないが、スペーサーを用いることが好ましい。スペーサーを用いることにより、安価で、容易に所望の高さを得ることができる。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。またその厚さとしては、通常、好ましくは  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、または  $100 \sim 200 \mu\text{m}$  程度ものが好ましい。

【0095】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲が好ましい。接着剤の塗布量は、使用するスペーサーの大きさなどにより異なるが、通常  $1 \sim 100 \text{mg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 \text{mg}/\text{cm}^2$  程度が好ましい。

【0096】スペーサーは、封止用の接着剤とともに用いることが好ましい。封止用接着剤とともに用いることにより、スペーサーの固定と、封止とを同時に行うことができる。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。なお、スペーサーを接着剤自体が兼ねても、スペーサーを封止板と一体に形成してもよい。

【0097】接着剤としては、好ましくはカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いる。有機EL積層構造体部分の各層構成材料のガラス転移温度が  $140^\circ\text{C}$  以下、特に  $80 \sim 100^\circ\text{C}$  程度である。そのため、通常の熱硬化型の接着剤を用いると、その硬化温度が  $140 \sim 180^\circ\text{C}$  程度であるので、接着剤の硬化の際に有機EL構造体が軟化してしまい、特性の劣化が生じてしまう。一方、紫外線硬化型接着剤の場合は、このような有機EL構造体の軟化は生じない。しかし、現在一般に用いられている紫外線硬化型接着剤は、アクリル系であるため、硬化の際に成分中のアクリルモノマーが揮発し、それが上記有機EL構造体の各構成材料に悪影

響を及ぼし、その特性を劣化させてしまう。そこで、本発明においては、以上のような問題のない、あるいは極めて少ない接着剤である、上記のカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0098】なお、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤として市販されているものの中には、紫外線加熱硬化併用型のエポキシ樹脂接着剤が含まれる場合がある。この場合には、ラジカル硬化タイプのアクリル系樹脂と加熱硬化タイプのエポキシ樹脂が混合あるいは変性してある場合が多く、前記のアクリル系樹脂のアクリルモノマーの揮発の問題や熱硬化型エポキシ樹脂の硬化温度の問題が解決していないので、本発明の有機EL素子に用いる接着剤としては好ましくない。

【0099】カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤とは、主たる硬化剤として紫外線等の光照射による光分解でルイス酸触媒を放出するルイス酸塩型硬化剤を含み、光照射により発生したルイス酸が触媒となって主成分であるエポキシ樹脂がカチオン重合型の反応機構により重合し、硬化するタイプの接着剤である。

【0100】上記接着剤の主成分であるエポキシ樹脂としては、エポキシ化オレフィン樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、芳香族ジアゾニウムのルイス酸塩、ジアリルヨードニウムのルイス酸塩、トリアリルスルホニウムのルイス酸塩、トリアリルセレンニウムのルイス酸塩等が挙げられる。

【0101】成膜される有機EL素子構造体の高さは、特に制限されるものではないが、通常  $100 \sim 1000 \text{nm}$ 、特に  $300 \sim 800 \text{nm}$  の範囲が好ましい。また、基板の有機EL素子構造体成膜面から封止板の下端面までの距離としては、好ましくは  $200 \mu\text{m}$  以下、特に  $80 \sim 150 \mu\text{m}$  程度の範囲が好ましい。

【0102】有機EL素子は水分に極めて弱いので、封止板の密着固定、封止物質の封入は、乾燥  $\text{N}_2$  や Ar、He 等の不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。乾燥剤の  $\text{CaH}_2$ 、 $\text{SrH}_2$ 、 $\text{BaH}_2$ 、 $\text{AlLiH}_4$  は、水と反応しやすいので、封止空間内の水分量を減らすために十分に乾燥したものを用いることが好ましい。有機EL構造体の積層、乾燥剤の配置、封止までを外系にさすことなく、インプロセスで行うことが好ましい。

【0103】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、逆積層の場合には、基板は透明でも不透明であってもよく、不透明である場合にはセラミックス等を使用してもよい。

【0104】また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0105】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0106】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0107】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0108】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0109】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）、ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0110】バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0111】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0112】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0113】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0114】＜実施例1＞以下のようにして単純マトリクス発光素子を作製した。

【0115】コーニング社製7059ガラス基板上に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで64×256ドットの画素（一画素当たり280×280μm）を構成するよう成膜、パターンニングした。そして、ホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O<sub>3</sub>洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、

槽内を1×10<sup>-4</sup>Pa以下まで減圧した。そして、4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）を蒸着速度0.2nm/sec.で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。次に、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（以下、TPD）を蒸着速度0.2nm/sec.で35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。次に、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）を蒸着速度0.2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着して、発光層とした。次いで、DCスパッタ法にて、0.5nmの厚さにLi濃度が7.3at%のAlLi合金膜を成膜して、電子注入電極とした。このとき、スパッタ時の圧力1.0Paで、スパッタガスにはArを用い、投入電力は100W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。そして、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、Al保護電極を200nmの厚さに成膜した。

【0116】この有機EL構造体が積層された基板を、N<sub>2</sub>ガスを流通させたグローブボックスに移した。そして、乾燥剤としてCaH<sub>2</sub>粒子をネットに入れて配置、固定し、ガラス基板上に、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤（スリーボンド製30Y296D）を未硬化の状態で100mg塗布した。そして、封止板として100μm程度の気密空間を設けるように加工された別のコーニング社製7059ガラスを重ねて、基板同士を摺り合わせながら3kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し、ガラス基板と封止板間に接着剤の薄層を形成した。このとき、接着剤中には7μmのスペーサーを1wt%分散させ、接着剤の膜厚が7μmとなるようにした。そして、UV光を照射し、接着剤を硬化させて有機EL素子を得た。乾燥剤の量は、気密ケース内の空間1mm<sup>3</sup>当たり0.01mg/mm<sup>3</sup>とした。

【0117】得られた有機EL素子に、大気雰囲気中で直流電圧を印加し、温度70℃の加速条件下、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で連続駆動させ、輝度の相対変化、非発光面積の拡大を測定した。

【0118】この有機EL素子は、600時間駆動後の相対輝度は0.95~1.1だった。また、400時間駆動後の非発光面積率は1%以下、600時間駆動後の非発光面積率は3%以下だった。相対輝度は、初期輝度を1としたときの輝度の値、つまり、駆動後の輝度/初期輝度として計算した。非発光面積率は、（非発光面積）/（画素の面積）×100（%）として計算した。

【0119】＜実施例2＞乾燥剤としてCaH<sub>2</sub>の代わりに同量のSrH<sub>2</sub>を用いた他は実施例1と同様にして有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価した。

【0120】この有機EL素子も、600時間駆動後の相対輝度は0.95~1.1だった。また、400時間駆動後の非発光面積率は1%以下、600時間駆動後の

非発光面積率は3%以下だった。

【0121】<実施例3>乾燥剤としてCaH<sub>2</sub>の代わりに同量のAlLiH<sub>4</sub>を用い、封止ガスとしてN<sub>2</sub>ガスの代わりにArガスを用いた他は実施例1と同様にして有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価した。

【0122】この有機EL素子も、600時間駆動後の相対輝度は0.95~1.1だった。また、400時間駆動後の非発光面積率は1%以下、600時間駆動後の非発光面積率は3%以下だった。

【0123】<実施例4>乾燥剤としてCaH<sub>2</sub>の代わりに同量のBaH<sub>2</sub>を用いた他は実施例1と同様にして有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価したところ、この有機EL素子も実施例1と同様の効果が得られた。

【0124】<実施例5>電子注入電極をAlLiの代わりにLi<sub>2</sub>Oとした他は実施例1と同様にして有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価した。

【0125】この有機EL素子も、600時間駆動後の相対輝度は0.95~1.1だった。また、400時間駆動後の非発光面積率は1%以下、600時間駆動後の非発光面積率は3%以下だった。

【0126】<実施例6>電子注入電極をAlLiの代わりにLiFとした他は実施例1と同様にして有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価した。

【0127】この有機EL素子も、600時間駆動後の相対輝度は0.95~1.1だった。また、400時間駆動後の非発光面積率は1%以下、600時間駆動後の非発光面積率は3%以下だった。

【0128】<比較例1>乾燥剤としてCaH<sub>2</sub>の代わりに同量のゼオライトを用いた他は実施例1と同様にして有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価した。

【0129】この有機EL素子は、100時間駆動後の相対輝度は1.5以上、300時間駆動後の相対輝度は2以上だった。また、100時間駆動後の非発光面積率は5%以上、250時間駆動後の非発光面積率は10%以上だった。400時間で非発光面積率は20%以上、600時間で非発光面積率は30%以上になった。

【0130】<比較例2>電子注入電極の膜厚を4nmとした他は実施例1と同様にして有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価した。

【0131】この有機EL素子は、1000時間駆動後の非発光面積率は1%以下だったが、200時間駆動後の相対輝度は0.8以下、400時間駆動後の相対輝度は0.5以下、600時間駆動後の相対輝度は0.4以下だった。

【0132】<比較例3>乾燥剤としてCaH<sub>2</sub>の代わりに同量のBaOを用いた他は実施例1と同様にして有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価した。

【0133】この有機EL素子は、180時間駆動すると発光しなくなり、素子として機能しなくなった。

【0134】<実施例7>実施例1と同様に、基板上にITO透明電極、ホール注入層(m-MTDATA)、ホール輸送層(TPD)、発光層(Alq<sub>3</sub>)を成膜した後、LiとAlq<sub>3</sub>を40nmの厚さに共蒸着して電子注入層(Li濃度1.5wt%)とし、さらにAl電極(陰極)を200nmの厚さに成膜し、この有機EL構造体を実施例1と同様に封止して有機EL素子を得、実施例1と同様にして評価した。

【0135】この有機EL素子も、600時間駆動後の相対輝度は0.95~1.1だった。また、400時間駆動後の非発光面積率は1%以下、600時間駆動後の非発光面積率は3%以下だった。

【0136】また、実施例1~7、比較例1~3の有機EL素子に、温度60℃、湿度95%RHの加速条件下で直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で1000時間連続駆動させ、輝度の相対変化、非発光面積の拡大を測定した。本発明の有機EL素子は、高湿度下においても比較例のものと比較して輝度の相対変化、非発光面積の拡大は極めて小さかった。

【0137】

【発明の効果】以上のように、本発明により、容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化、特に非発光面積の拡大、輝度の変化が小さく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 荒井 三千男  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 遠藤 広行  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 川島 真祐紀  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 早川 敏雄  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB13 AB18 BB04 BB05 CA01  
CB01 DA01 DB03 EB00 FA02

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An organic EL device with which the organic electroluminescence structure which has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and an organic layer containing one or more sorts of luminous layers prepared in inter-electrode [ these ] is contained by airtight case, one or more sorts of calcium hydride, hydrogenation strontium, hydrogenation barium, and a lithium aluminum hydride are arranged in said airtight case, and said electron injection electrode contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal.

[Claim 2] An organic EL device of claim 1 whose thickness of said electron injection electrode is 1nm or less.

[Claim 3] An organic EL device of claims 1 or 2 with which at least one of said organic layers contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal.

[Claim 4] An organic EL device with which the organic electroluminescence structure which has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and an organic layer containing one or more sorts of luminous layers prepared in inter-electrode [ these ] is contained by airtight case, one or more sorts of calcium hydride, hydrogenation strontium, hydrogenation barium, and a lithium aluminum hydride are arranged in said airtight case, and at least one of said organic layers contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal.

[Claim 5] An organic EL device of claims 3 or 4 with which said organic layer has an electron injection layer between said electron injection electrodes and said luminous layers, and said electron injection layer contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal.

[Claim 6] One organic EL device of claims 1, 2, 3, or 5 with which said electron injection electrode contains any one or more sorts of alloys of alkali metal, these oxides, these fluorides, alloys of alkaline earth metal, these oxides, and these fluorides.

[Claim 7] One organic EL device of claims 1-6 with which said electron injection electrode and/or said organic layer contain a lithium.

[Claim 8] An organic EL device of claim 7 with which said electron injection electrode contains any one or more sorts of an aluminium-lithium alloy, lithium oxide, and lithium fluoride.

[Claim 9] One organic EL device of claims 3, 4, 5, or 7 whose contents of alkali metal of said organic layer and/or alkaline earth metal are 0.1 - 10wt%.

[Claim 10] One organic EL device of claims 1-9 which have adhesives for the closures with which said airtight case sticks a substrate with which the laminating of said organic electroluminescence structure is carried out, a closure board which prepared a predetermined opening on said organic electroluminescence structure, and has been arranged, and said closure board to said substrate.

[Claim 11] An organic EL device of claim 10 with which said opening is filled up with nitrogen and calcium hydride and/or hydrogenation strontium are arranged in said airtight case.

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the organic EL device which used the organic compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the organic EL device is studied briskly. This is vacuum evaporation about hole transportation materials, such as triphenyl diamine (TPD), on transparent electrodes (hole impregnation electrode), such as tin dope indium oxide (ITO). It considers as a thin film, and they carry out a laminating on it, using fluorescent materials, such as an aluminum quinolinol complex (Alq3), as a luminous layer, and it is observed by several 100 to several 10,000 cd/m<sup>2</sup> and very high brightness being obtained with the voltage before and behind 10V with the element which has the basic configuration in which the metal electrode with still smaller work functions, such as Mg, (electron injection electrode) was formed.

[0003] It is thought that what pours in many electrons to a luminous layer, an electron injection transportation layer, etc. is effective as for the material used as an electron injection electrode of such an organic EL device. If it puts in another way, it can be said that the smaller material of a work function is suitable as an electron injection electrode. Although there are various things as a small material of a work function, as what is used as an electron injection electrode of an organic EL device, it becomes JP,2-15595,A from two or more metals other than alkali metal, and MgAg is indicated as an electron injection electrode whose work function of at least one sort of metals of these metals is less than 4eV, for example.

[0004] Moreover, as a small thing of a work function, alkali metal is desirable, and NaK is indicated by U.S. Pat. No. 3173050 and this No. 3382394 specification as an alkali metal. If Li is especially used for an electron injection electrode, the organic EL device of high brightness will be obtained.

[0005] As an electron injection electrode using alkali metal, the electron injection electrode using the AlLi alloy indicated by JP,60-165771,A, JP,4-212287,A, JP,5-121172,A, and JP,5-159882,A is known. if the concentration of Li of the AlLi alloy indicated by these official reports is mentioned -- (1) JP,60-165771,A -- Li concentration -- 3.6 - 99.8at% (1 - 99wt%) -- the 29.5 - 79.1at% (10 - 50wt%) AlLi alloy is indicated preferably. (2) JP,4-212287,A -- Li concentration -- more than 6at% -- the 6 - 30at% AlLi alloy is indicated preferably. (3) JP,5-121172,A -- Li concentration -- a 0.0377 - 0.38at% (0.01 - 0.1:100wt ratio) AlLi alloy -- moreover, the AlLi alloy not more than 15.9at% (50 or less: 100wt ratio) is preferably indicated for Li concentration. (4) The AlLi alloy whose Li concentration is 5 - 90at% is indicated by JP,5-159882,A.

[0006] furthermore -- JP,9-17574,A -- as an electron injection electrode (layer) -- the compound of alkali metal (Li, Na, K, Rb, Cs) -- the oxide of alkali metal, a peroxide, the multiple oxide, the halogenide, the nitride, and the alkali-metal salt are indicated especially. Specifically, the Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LiAlO<sub>2</sub> and LiBO<sub>3</sub>, LiCl, and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> grade is mentioned.

[0007] Moreover, in JP,10-74586,A, LiF, MgF<sub>2</sub>, and MgCa<sub>2</sub> are indicated by the alkali fluoride, the

alkaline earth fluoride, and the concrete target as an electron injection electrode.

[0008] However, like Li, the small material of a work function has high reactivity to oxygen or moisture, and is chemically unstable. The organic EL device using the electron injection electrode containing alkali metal, such as Li, has during a drive the problem that brightness rises, although very high brightness is obtained. This is because annealing of the interface of an organic layer is carried out to an electrode by the pyrexia at the time of a drive, an I(current)-V (voltage) curve changes with it with drive time amount and a current value becomes large also with the same applied voltage. In addition, an I (current)-L (brightness) curve hardly changes with drive time amount.

[0009] Moreover, the above-mentioned MgAg etc. has during a drive the problem that brightness rises, as well as the case of alkali metal when alkaline earth metal is used for an electron injection electrode.

[0010] By the way, an organic EL device has the problem of being very weak in moisture. Exfoliation arises between a luminous layer and an electrode layer, or a component deteriorates, the field called a dark spot non-emitting light will be generated, or luminescence area will contract, and it will become impossible to maintain luminescence of predetermined grace under the effect of moisture.

[0011] As a method for solving this problem, adhesion immobilization of the airtight case and closure layer which covers a part for an organic electroluminescence laminated-structure soma is carried out on a substrate, and the exterior and the technology to intercept are known as indicated by JP,5-36475,A, the 5-89959 official report, the 7-169567 official report, etc.

[0012] However, even if it prepares such a closure layer etc., too, under the effect of the moisture which invades from the outside in connection with the drive passage of time, luminescence brightness will decrease, a dark spot will arise, or this will be expanded, luminescence area will contract, and an element will deteriorate, as a result poor luminescence will get worse, and it will become use impossible.

[0013] Moreover, the organic electroluminescence structure is contained in an airtight case, and arranging a drying agent in this case is proposed. For example, diphosphorus pentoxide (P2O5) is indicated by JP,3-261091,A as a drying agent. However, moisture will be absorbed, it will dissolve in the water (deliquescence), and P2O5 will become a phosphoric acid, and they will have a bad influence on the organic electroluminescence structure. Moreover, the enclosure method of P2O5 is restricted remarkably and is not practical.

[0014] A zeolite, an activated alumina, silica gel, and a calcium oxide are mentioned to the impalpable powder solid-state dehydrating agent and the concrete target at JP,6-176867,A. However, since the drying agent which physisorbs moisture like a zeolite emits the moisture to which it stuck with the heat at the time of an organic EL device emitting light, sufficient life is not acquired.

[0015] On the other hand, the alkali-metal oxide, the alkaline-earth-metal oxide, the sulfate, and the metal halogenide are mentioned to the compound and concrete target which maintain a solid state even if it absorbs moisture to JP,9-148066,A, while adsorbing moisture chemically as a drying agent. Since these compounds chemisorb moisture, re-emission of moisture does not take place but the life of an element becomes long. However, as a life of an element, it is still inadequate.

[0016] this invention persons have proposed using calcium hydride and/or a lithium aluminum hydride as a drier in Japanese Patent Application No. No. 181458 [ ten to ]. If these are used for a drying agent, the life of an organic EL device will become long by leaps and bounds. However, while this thing has a preeminent effect to the element deterioration by expansion of an area which was a problem conventionally non-emitting light, it has the problem that brightness falls with drive time amount. This is because an I(current)-V (voltage) curve changes with drive time amount and a current value becomes small also with the same applied voltage. In addition, an I(current)-L (brightness) curve hardly changes with drive time amount.

[0017]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention can be manufactured easily and the effect of moisture etc. is eliminated as much as possible, and deterioration with the passage of time especially expansion of an area non-emitting light, and change of brightness are small, and it is offering the long lasting organic EL device which can maintain the initial engine performance for a long

period of time.

[0018]

[Means for Solving the Problem] The following configurations can attain such a purpose.

[0019] (1) An organic EL device with which the organic electroluminescence structure which has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and an organic layer containing one or more sorts of luminous layers prepared in inter-electrode [ these ] is contained by airtight case, one or more sorts of calcium hydride, hydrogenation strontium, hydrogenation barium, and a lithium aluminum hydride are arranged in said airtight case, and said electron injection electrode contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal.

(2) An organic EL device of the above (1) whose thickness of said electron injection electrode is 1nm or less.

(3) The above (1) whose at least one of said organic layers contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal, or (2) organic EL devices.

(4) An organic EL device with which the organic electroluminescence structure which has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and an organic layer containing one or more sorts of luminous layers prepared in inter-electrode [ these ] is contained by airtight case, one or more sorts of calcium hydride, hydrogenation strontium, hydrogenation barium, and a lithium aluminum hydride are arranged in said airtight case, and at least one of said organic layers contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal.

(5) The above (3) said whose electron injection layer said organic layer has an electron injection layer between said electron injection electrodes and said luminous layers, and contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal, or (4) organic EL devices.

(6) An organic EL device of either the above (1) said whose electron injection electrode contains any one or more sorts of alloys of alkali metal, these oxides, these fluorides, alloys of alkaline earth metal, these oxides, and these fluorides, (2), (3) or (5).

(7) One organic EL device of above-mentioned (1) - (6) with which said electron injection electrode and/or said organic layer contain a lithium.

(8) An organic EL device of the above (7) with which said electron injection electrode contains any one or more sorts of an aluminium-lithium alloy, lithium oxide, and lithium fluoride.

(9) An organic EL device of either the above (3) whose content of alkali metal of said organic layer and/or alkaline earth metal is 0.1 - 10wt%, (4), (5) or (7).

(10) said -- airtight -- a case -- said -- organic electroluminescence -- the structure -- a laminating -- carrying out -- having -- \*\*\*\* -- a substrate -- said -- organic electroluminescence -- the structure -- a top -- predetermined -- an opening -- preparing -- arranging -- having had -- the closure -- a board -- said -- the closure -- a board -- said -- a substrate -- sticking -- the closure -- \*\* -- adhesives -- having -- the above -- (-- one --) -- -- -- (-- nine --) -- either -- an

(11) An organic EL device of the above (10) with which said opening is filled up with nitrogen and calcium hydride and/or hydrogenation strontium are arranged in said airtight case.

[0020]

[Function] The organic electroluminescence structure in which the organic EL device of this invention has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and an organic layer containing one or more sorts of luminous layers by which it was prepared in inter-electrode [ these ] is contained by the airtight case, and one or more sorts of calcium hydride, hydrogenation strontium, hydrogenation barium, and a lithium aluminum hydride are arranged as a drier in the non-contact condition in this airtight case at said organic electroluminescence structure. And an electron injection electrode contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal. As for the thickness of this electron injection electrode, it is desirable that it is 1nm or less. Or an one [ of organic layers / at least ] electron injection layer contains any one or more sorts of alkali metal and/or the alkaline earth metal preferably. As for the content, it is especially desirable that it is 1 - 3wt% 0.1 - 10wt%.

[0021] Thus, since the invading moisture can be remove and the moisture concentration within an airtight case can be lower as a drier in an airtight case after closing one or more sorts especially by [ of

calcium hydride hydrogenation strontium, hydrogenation barium, and a lithium aluminum hydride ] arranging calcium hydride and/or hydrogenation strontium preferably, expansion of an area non-emitting light hardly take place for a long time, but the life of an element become long by leaps and bounds.

[0022] Calcium hydride and a lithium aluminum hydride remove moisture according to the following reaction formula. Hydrogenation strontium and hydrogenation barium remove moisture according to the formula of the following calcium hydride, and the same reaction formula.

[0023]

$\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{calcium}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{AlLiH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}(\text{OH}) + \text{aluminum}_3(\text{OH}) + 4\text{H}_2$  [0024]

Since the compound (hydroxide) after reacting with water exists in stability, re-emission of the moisture removed once does not take place. And since hydrogen occurs with moisture removal and the inside of an airtight case serves as reducing atmosphere by using the following for a drying agent, deterioration of an electrode, especially an electron injection electrode is prevented, and the life of an element is prolonged further. Therefore, it is longer lasting than the case where the compound of JP,9-148066,A is used. Moreover, since hydrogen carries out equimolar generating according to the above-mentioned formula at the time of steam adsorption, change of the internal pressure within an airtight case is very small, or there is, and it is desirable also when maintaining sealing performance. [ no ] The compound of JP,9-148066,A is disadvantageous also at this point.

[0025] And since a solid state is maintained even if it absorbs moisture, if it arranges in the organic electroluminescence structure and the non-contact condition, it cannot have a bad influence on an element, and can enclose easily in an airtight case.

[0026] Furthermore, in this invention, when an electron injection electrode contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal, while high brightness is obtained, the thickness is made comparatively thinner than 1nm or less and the former, and fluctuation of brightness hardly takes place by using together with the above drying agents, but fixed brightness comes to be obtained for a long time.

[0027] Or also when any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal are contained, one [ of organic layers / at least ] the organic layer which touches an electron injection electrode preferably, i.e., an electron injection layer, high brightness is obtained, fluctuation of brightness hardly takes place by using together with the above drying agents, but fixed brightness comes to be obtained for a long time. In this case, even if there are too many contents of alkali metal and/or alkaline earth metal and it is too few, there is orientation for fluctuation of brightness to become large, and it is desirable that it is 0.1 - 10wt%. especially -- the range of the interface of an electron injection electrode to 0-50nm -- 1 - 3wt% -- containing is desirable.

[0028] The hydrogen emitted in case a drying agent absorbs and removes moisture has the reduction effect to alkali metal and alkaline earth metal, and this is stabilized by the alkali metal and/or alkaline earth metal which an electron injection electrode and/or an electron injection layer contain being hydrogenated, and is considered that brightness change is lost. Since hydrogen exists superfluously in an airtight case, a hydride exists in stability.

[0029] In addition, as above-mentioned, alkaline earth metal, the small material, i.e., the alkali metal, of a work function, is used for the conventional organic EL device as an electron injection electrode, and it had the problem that brightness rose with drive time amount. The organic EL device of this invention is stabilized in the brightness of long duration regularity to it, it is obtained, and aging of the engine performance is very small. Moreover, the manufacture is also easy.

[0030]

[Embodiment of the Invention] The organic electroluminescence structure in which the organic EL device of this invention has a hole impregnation electrode, an electron injection electrode, and an organic layer containing one or more sorts of luminous layers by which it was prepared in inter-electrode [ these ] is contained by the airtight case, and one or more sorts of calcium hydride, hydrogenation strontium, hydrogenation barium, and a lithium aluminum hydride are arranged in the non-contact condition in this airtight case at the organic electroluminescence structure. The original presentation of the calcium hydride ( $\text{CaH}_2$ ) of a drier, hydrogenation strontium ( $\text{SrH}_2$ ), hydrogenation

barium ( $\text{BaH}_2$ ), and a lithium aluminum hydride ( $\text{AlLiH}_4$ ) may be somewhat deflected from stoichiometric composition. As these do not contact the moisture in atmospheric air as much as possible, they are enclosed in a case.

[0031] Even if it uses any of  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$  for a drying agent, the same effect is acquired, but since reactant high  $\text{AlLiH}_4$  may have to use Ar for the closure gas within an airtight case,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ , and  $\text{BaH}_2$  which can use  $\text{N}_2$  are more desirable. Moreover, since stability is inferior, as for  $\text{BaH}_2$ , it is desirable to use especially  $\text{CaH}_2$  and  $\text{SrH}_2$  as a drying agent.

[0032] As for  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$ , it is desirable to arrange about 0.0001-0.5mg per three 1mm of space within an airtight case in an airtight case. If there are less  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$  to arrange than this, removal of moisture fully becomes impossible. Moisture is removed, the life of an element is prolonged so that there are much  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$ , but if the organic electroluminescence structure is contacted, a bad influence will arise conversely. Usually, the maximum of the amount which can be arranged is about [ 1mg //mm ] three. Even when using together  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$ , it is desirable that the total quantity is within the limits of the above.

[0033] Using  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$  as a particle, the mean particle diameter in that case is 0.01-10 micrometers. A degree is desirable. If particle size is larger than this, since surface area will decrease, absorptivity falls. If smaller than this, storage and handling will become difficult, with absorptivity maintained.

[0034] In order to avoid a bad influence in an airtight case,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$  are arranged so that the organic electroluminescence structure may not be contacted. Especially a configuration method has the method of putting  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$  into the bag and container which have permeability which is not limited, for example, fixes  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$  in an airtight case as a Plastic solid, such as a method and porosity Teflon, and fixing in a case, the method of preparing a hollow and a partition in a substrate or a closure board, and arranging  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$  there Moreover, you may arrange as a thin film thru/or a thick film in an airtight case by screen-stencil, a reactant spatter, etc. Under the present circumstances, membranous thickness is 0.1-100 micrometers. A degree is desirable.

[0035] Next, the organic electroluminescence structure which constitutes the organic EL device of this invention is explained. The organic electroluminescence structure of this invention has one or more sorts of organic layers prepared on the substrate a hole impregnation electrode, electron injection electrodes, and inter-electrode [ these ]. An organic layer has at least one-layer electron injection layer and a luminous layer, respectively, on it, has an electron injection electrode and may prepare a protection electrode as the maximum upper layer further. In addition, there may not be an electron injection layer.

[0036] First, an electron injection electrode is explained.

[0037] As a component of an electron injection electrode, any one or more sorts of the material of the low work function which performs electron injection effectively, i.e., alkali metal, (Li, Na, K, Rb, Cs), and the alkaline earth metal (Mg, calcium, Sr, Ba) are contained. Since high brightness will be obtained if Li is used especially, it is desirable. Although these may be used with a metallic element simple substance, it is desirable to use either these alloys, these oxides and these fluorides. Although these oxides and a fluoride usually exist with the stoichiometric composition, some amounts of O and amounts of F may be deflected. Moreover, these may use one sort and may use two or more sorts. Especially as an alloy system, although not limited, Ag-Mg (Ag:1 - 20at%), aluminum-Li (Li:0.3 - 14at%), In-Mg (Mg:50 - 80at%), aluminum-calcium (calcium:5 - 20at%), etc. are desirable, for example.

[0038] as an electron injection electrode -- the inside of these -- especially -- aluminum-Li (Li:0.4 - 6.5 (however, 6.5 is not included) at%) or (Li:6.5 - 14at%)  $\text{Li}_2$  -- O and LiF are desirable.

[0039] Moreover, the thing of the hydride ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{RbH}$ ,  $\text{CsH}$ ) of alkali metal and alkaline earth metal ( $\text{MgH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ ) for which  $\text{LiH}$  is used preferably is also desirable any one or more sorts as an electron injection electrode.

[0040] Moreover, when an organic layer contains any one or more sorts of alkali metal and the alkaline earth metal so that it may mention later, Although the following is also preferably used as an electron

injection electrode For example, metallic element simple substances, such as La, Ce, aluminum, Ag, In, Sn, Zn, Zr, Er, Eu, Ga, Hf, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Y, and Yb, Or the compound of HfC, LaB<sub>6</sub>, MoC, NbC, PbS, TaC, ThC, ThO<sub>2</sub>, ThS, TiC, TiN, UC, UN, UO<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>C, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrC and ZrN, and ZrO<sub>2</sub> grade may be used. Moreover, in order to raise stability, it is desirable to use the alloy system containing a metallic element of two components and three components. As an alloy system, aluminum system alloys, such as aluminum-In (In:1 - 10at%) and aluminum-R [R expresses the rare earth elements containing Y and Sc], etc. are desirable in addition to the above-mentioned thing. Also in these, it is hard to generate compressive stress and aluminum system alloys, such as aluminum simple substance and aluminum-R (R: 0.1-25, especially 0.5 - 20at%), are especially desirable. These work functions are 4.5eV or less, and a metal 4.0eV or less and its alloy are [ especially a work function ] desirable.

[0041] Especially the thickness of an electron injection electrode has desirable 0.5nm or less 1nm or less. In order to form membranes to homogeneity conventionally, although, as for thickness, 4nm or more was made desirable, as for the effect of this invention that fixed brightness is obtained for a long time, the one where the thickness of an electron injection electrode is as thin as 1nm or less is obtained. Moreover, the lower limit is usually about 0.1nm. An electron injection electrode may not exist as a film, but the particle of alkali metal and/or alkaline earth metal may exist in the organic layer surface (interface) in the shape of an island.

[0042] An amorphous condition or the diameter of crystal grain of the electron injection electrode of this invention is usually 100nm or less.

[0043] An electron injection electrode is formed by vacuum evaporation, a spatter, etc.

[0044] Considering as the degree of vacuum of 10<sup>-4</sup> or less Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited when forming an electron injection electrode with vacuum deposition, an evaporation rate is 0.01 - 1 nm/sec. Considering as a degree is desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired.

[0045] When forming an electron injection electrode by the spatter, the pressure of the sputtering gas at the time of a spatter has the desirable range of 0.1-5Pa. Moreover, the electron injection electrode which has a concentration gradient can be easily obtained by being said within the limits and changing the pressure of sputtering gas during membrane formation. Moreover, it is desirable to make it the membrane formation conditions with which the product of membrane formation gas pressure and the distance between substrate targets fills 20 - 65 Pa-cm.

[0046] In addition to this by inert gas and reactant spatters, such as Ar used for the usual sputtering system, the reactant gas of sputtering gas of N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and NH<sub>3</sub> grade is usable.

[0047] What is necessary is just to form membranes using the RF spatter using RF power supply as a spatter, and a spatter suitable out of DC spatter etc. As power of a sputtering system, it is the range of 1 - 10 W/cm<sup>2</sup> in 0.1 - 10 W/cm<sup>2</sup> and RF spatter preferably at DC spatter. Moreover, a membrane formation rate is 5 - 100 nm/min, especially 10 - 50 nm/min. A range is desirable.

[0048] Next, the organic layer prepared in the organic electroluminescence structure of this invention is described.

[0049] A luminous layer has a hole (electron hole) and an electronic transportation function, and the function to make the recombination of a hole and an electron generate an exciton. It is desirable to use a neutral compound for a luminous layer comparatively electronically.

[0050] Although especially the thickness of a luminous layer is not restricted and changes also with formation methods, it is usually desirable to be especially referred to as 10-300nm about 5-500nm.

[0051] The luminous layer of an organic EL device is made to contain the fluorescence material which is the compound which has a luminescence function. At least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63-264692,A, for example, Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring matter, as such fluorescence material, for example is mentioned. moreover, quinoline derivatives, such as metal complex coloring matter which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8-quinolinolato) aluminum, or the derivative of those, a tetra-phenyl butadiene, an anthracene, perylene, coronene, and 12-phtalo peri -- non, a derivative etc. is mentioned. Furthermore, the phenyl

anthracene derivative of JP,8-12600,A, the tetra-aryl ethene derivative of JP,8-12969,A, etc. can be used.

[0052] Moreover, it is desirable to use it combining the host substance which can emit light by itself, and the use as a dopant is desirable. As for the content of the compound in the luminous layer in such a case, it is desirable that it is further 0.1 - 15wt% 0.01 - 20wt%. The luminescence wavelength property of a host substance can be changed by using it combining a host substance, and while luminescence which shifted to long wavelength is attained, the luminous efficiency and stability of an element improve.

[0053] As a host substance, a quinolinolato complex is desirable and the aluminum complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand further is desirable. As such an aluminum complex, what is indicated by JP,63-264692,A, JP,3-255190,A, JP,5-70733,A, JP,5-258859,A, JP,6-215874,A, etc. can be mentioned.

[0054] Specifically, it is tris first. Aluminum, screw (8-quinolinolato) magnesium, (8-quinolinolato) Screw ({Benzo f}-8-quinolinolato) zinc, screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum oxide, A tris (8-quinolinolato) indium, tris (5-methyl-8-quinolinolato) aluminum, 8-quinolinolato lithium, a tris (5-chloro-8-quinolinolato) gallium, There are screw (5-chloro-8-quinolinolato) calcium, 5, 7-dichloro-8-quinolinolato aluminum, tris (5, 7-dibromo-8-hydroxy quinolinolato) aluminum, Pori [zinc (II)-screw (8-hydroxy-5-kino RINIRU) methane], etc.

[0055] Moreover, you may be the aluminum complex which has other ligands besides an eight quinolinol or its derivative, and it is such a thing, Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (alt.-KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (METAKUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (Para-KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2,3-dimethylphenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 4-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 6-diphenyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 4, 6-triphenyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 6-trimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2, 3, 5, 6-tetramethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (1-NAFUTORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (ortho-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (meta-phenylphenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-dimethyl phenolate) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) (3, 5-G tert-butyl phenolate) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-ethyl-8-quinolinolato) (Para-KUREZORATO) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-methoxy-8-quinolinolato) (para-phenylphenolate) aluminum (III), screw (2-methyl-5-cyano-8-quinolinolato) (alt.-KUREZORATO) aluminum (III) and screw (2-methyl-6-trifluoromethyl-8-quinolinolato) (2-NAFUTORATO) aluminum (III) etc. -- it is.

[0056] In addition, screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2, 4-dimethyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (4-ethyl-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), Screw (2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-4-methoxy quinolinolato) aluminum (III), Screw (5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (5-cyano-2-methyl-8-quinolinolato) aluminum (III), screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III)-mu-oxo--screw (2-methyl-5-trifluoromethyl-8-quinolinolato) aluminum (III) etc. -- it is -- even if It is good.

[0057] As other host substances, the phenyl anthracene derivative of JP,8-12600,A, the tetra-aryl ethene derivative of JP,8-12969,A, etc. are desirable.



[0058] A luminous layer may serve as an electron injection layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to vapor-deposit such fluorescence material.

[0059] Moreover, as for a luminous layer, it is also desirable to consider as the mixolimnion of at least one sort of hole impregnation transportability compounds and at least one sort of electron injection transportability compounds if needed, and it is desirable to make a dopant contain in this mixolimnion further. As for the content of the dopant in such a mixolimnion, it is desirable to consider as further 0.1 - 15wt% 0.01 - 20wt% to the total quantity of a hole impregnation transportability compound and an electron injection transportability compound.

[0060] In a mixolimnion, since the hopping conduction pass of a carrier is made, each carrier moves in the inside of the advantageous material in polarity, since polar carrier impregnation of reverse stops being able to happen easily, an organic compound stops being able to receive a damage easily and it has the advantage that an element life is extended. Moreover, while being able to change the luminescence wavelength property which the mixolimnion itself has by making such a mixolimnion contain the above-mentioned dopant and being able to make luminescence wavelength shift to long wavelength, luminescence reinforcement can be raised and the stability of an element can also be raised.

[0061] The various organic compounds indicated by JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, and EP0650955A1 grade can be used for the hole impregnation transportability compound used for a mixolimnion. For example, they are a tetra-aryl BENJISHIN compound (thoria reel diamine thru/or triphenyl diamine: TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. These compounds may use two or more sorts together, using only one sort.

[0062] It is still more desirable to use the amine derivative which had strong fluorescence as a compound of hole impregnation transportability, for example, a triphenyl diamine derivative, and a styryl amine derivative and an amine derivative with the aromatic series condensed ring.

[0063] As a compound of electron injection transportability, it is desirable to use a quinoline derivative, the metal complex which makes an eight quinolinol thru/or its derivative a ligand further, especially tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3). Moreover, it is also desirable to use a phenyl anthracene derivative and a tetra-aryl ethene derivative. An OKISA diazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used. These compounds may use two or more sorts together, using only one sort.

[0064] Although the mixing ratio in this case is based on each carrier mobility and carrier concentration, generally, the weight ratio of the compound / electron injection transportability compound of a hole impregnation transportability compound is desirable to 1 / 99 - 99/1, and a pan, and it is desirable to make it 10 / 90 - 90/10, and become about 20 / 80 to 80/20 preferably especially.

[0065] Moreover, the thickness of a mixolimnion is more than the thickness equivalent to one layer of molecular layers, and it is desirable to carry out to under the thickness of an organic compound layer. It is desirable to specifically be referred to as 1-85nm, and it is desirable to be especially referred to as 5-50nm further 5-60nm.

[0066] Moreover, although the vapor codeposition evaporated from a different source of vacuum evaporation as the formation method of a mixolimnion is desirable, when vapor pressure (evaporation temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporation board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix the mixolimnion to homogeneity, depending on the case, a compound may exist in the shape of an island. Generally a luminous layer forms a luminous layer in predetermined thickness by vapor-depositing an organic fluorescent material, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0067] The mixolimnion which doped fluorescent materials, such as rubrene and a coumarin, is mentioned to the aluminum complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand at a thing



desirable especially as a luminous layer, and a tetra-aryl BENJISHIN compound. As for the mixing ratio of the aluminum complex which makes an eight quinolinol or its derivative a ligand, and a tetra-aryl BENJISHIN compound, it is desirable that it is within the limits of the above. As for doping fluorescent materials, such as rubrene, it is desirable that it is 0.01-20-mol% to this mixolimnion.

[0068] A hole impregnation transportation layer has the function which bars the function which makes easy impregnation of the hole from a hole impregnation electrode, the function to convey a hole to stability, and an electron, and an electron injection layer has the function which bars the function which makes easy impregnation of the electron from an electron injection electrode, the function convey an electron to stability, and a hole. These layers increase - Make the hole and electron which are poured into a luminous layer shut up, make a recombination field optimize, and improve luminous efficiency.

[0069] Although the thickness of a hole impregnation transportation layer and especially the thickness of an electron injection layer are not restricted and change also with formation methods, it is usually desirable to be especially referred to as 10-300nm about 5-500nm.

[0070] What is necessary is just to make them into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of a hole impregnation transportation layer and the thickness of an electron injection layer are based on layout of recombination and a luminescence field. When dividing a hole, or an electronic impregnation layer and an electronic transportation layer, as for 1nm or more and a transportation layer, it is [ an impregnation layer ] desirable to be referred to as 1nm or more. The maximum of the thickness of the impregnation layer at this time and a transportation layer is usually about 500nm in an impregnation layer in about 500nm and a transportation layer. About such thickness, it is also the same as when preparing two layers of impregnation transportation layers.

[0071] Moreover, the various organic compounds indicated by JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, JP,5-234681,A, JP,5-239455,A, JP,5-299174,A, JP,7-126225,A, JP,7-126226,A, JP,8-100172,A, and EP0650955A1 grade can be used for a hole impregnation transportation layer. For example, they are a tetra-aryl BENJISHIN compound (thoria reel diamine thru/or triphenyl diamine: TPD), the third class amine of aromatic series, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the OKISA diazole derivative that has an amino group, the poly thiophene, etc. These compounds may use two or more sorts together, using only one sort. What is necessary is to make it another layer, to carry out a laminating or just to mix, when using two or more sorts together.

[0072] When dividing a hole impregnation transportation layer into a hole impregnation layer and a hole transportation layer and \*\*\*\*(ing) it, desirable combination can be chosen and used out of the compound for hole impregnation transportation layers. At this time, it is desirable to carry out a laminating to the order of the small compound of ionization potential from hole impregnation electrode sides (ITO etc.). Moreover, it is desirable to use a filmy good compound for a hole impregnation electrode surface. About such order of a laminating, it is also the same as when preparing a hole impregnation transportation layer more than two-layer. By considering as such order of a laminating, driver voltage can fall and generating of current leak, and generating and growth of a dark spot can be prevented. Moreover, since vacuum evaporatio is used and an about 1-10nm thin film can also be made into homogeneity and a pinhole free-lancer, when element-izing, even if ionization potential is small in a hole impregnation layer and it uses a compound which has absorption in a visible region, decline in the effectiveness by color tone change and resorption of the luminescent color can be prevented. A hole impregnation transportation layer can be formed by vapor-depositing the above-mentioned compound like a luminous layer etc.

[0073] Moreover, quinoline derivatives, such as an organometallic complex which makes a ligand eight quinolinols, such as tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3), or the derivative of those, an OKISA diazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used for the electron injection layer prepared if needed. An electron injection layer may serve as a luminous layer, and, in such a case, it is desirable to use tris (8-quinolinolato) aluminum etc. Formation of an electron injection layer should just be based on vacuum evaporatio etc. like a luminous layer.

[0074] The laminating of the electron injection layer may be divided and carried out to two-layer, and in

that case, out of the compound for electron injection layers, it can choose a desirable combination and can be used. At this time, it is desirable to carry out a laminating to the order of a compound with the large value of an electron affinity from an electron injection electrode side. About such order of a laminating, it is also the same as when preparing an electron injection layer more than two-layer.

[0075] the organic layer which touches an electron injection electrode in the organic EL device of this invention -- even if few, the thing which contain any one or more sorts of alkali metal (Li, Na, K, Rb, Cs) and the alkaline earth metal (Mg, calcium, Sr, Ba) in one layer and to contain is desirable. Since high brightness will be obtained if Li is contained especially, it is desirable. Thus, the small metal of a work function is doped in the organic layer which touches an electron injection electrode, and high brightness is obtained by carrying out an interaction (coordination) to the organic substance. the organic layer containing alkali metal and/or alkaline earth metal -- usually -- an electron injection layer and/or a luminous layer -- it is an electron injection layer preferably.

[0076] 0.1 - 10wt%, especially 1 - 3wt% of the content of the alkali metal contained in an electron injection layer and/or alkaline earth metal is desirable. Even if there are more contents than this, it becomes easy to change brightness at least. Moreover, high brightness will not be obtained if there are few contents.

[0077] Although the concentration of alkali metal and/or alkaline earth metal may be uniform, you may have the concentration gradient that what is necessary is just to exist in an electron injection electrode side. especially -- the range of the interface of an electron injection electrode to 0-50nm -- 1 - 3wt% -- containing is desirable.

[0078] Although the alkali metal and/or alkaline earth metal in an organic layer exist by the shape of an atom, they may usually form the cluster of a number atom.

[0079] The organic layer containing alkali metal and/or alkaline earth metal can be formed by carrying out vapor codeposition of the organic substance, alkali metal, and/or the alkaline earth metal.

[0080] It is desirable to use a vacuum deposition method for formation of a hole impregnation transportation layer, a luminous layer, and an electron injection transportation layer, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, an amorphous condition or the diameter of crystal grain is 0.1 micrometers. The following homogeneous thin films are obtained. The diameter of crystal grain is 0.1 micrometers. If it has exceeded, it will become uneven luminescence, driver voltage of an element must be made high, and the injection efficiency of a charge will also fall remarkably.

[0081] Considering as the degree of vacuum of 10<sup>-4</sup> or less Pa, although especially the conditions of vacuum deposition are not limited, an evaporation rate is 0.01 - 1 nm/sec. Considering as a degree is desirable. Moreover, it is desirable to form each class continuously in a vacuum. If it forms continuously in a vacuum, since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class, a high property is acquired. Moreover, driver voltage of an element can be made low or growth and generating of a dark spot can be suppressed.

[0082] When using a vacuum deposition method for formation of these each class and making one layer contain two or more compounds, it is desirable that carry out temperature control of each boat into which the compound was put, and it carries out vapor codeposition according to an individual.

[0083] since it is the structure which usually takes out the light which emitted light from the substrate side as a hole impregnation electrode -- a transparent electrode -- desirable -- ITO (tin dope indium oxide), IZO (zinc dope indium oxide), ZnO, SnO<sub>2</sub>, and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. -- ITO and IZO are preferably desirable although mentioned. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Receiving SnO<sub>2</sub> 1 - 20wt% is [ 5 - 12wt% of ] desirable still more desirable, and a mixing ratio is desirable. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 - 20wt% is [ 5 - 12wt% of ] desirable still more desirable, and the mixing ratio of receiving ZnO is desirable. in addition, Sn, Ti, Pb, etc. -- the form of an oxide -- oxide conversion -- carrying out -- less than [ 1wt% ] -- it may be contained.

[0084] Although a hole impregnation electrode can be formed with vacuum deposition etc., forming by the spatter is desirable. When using a spatter for formation of ITO and an IZO electrode, it is In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preferably. SnO<sub>2</sub> The target which doped ZnO is used. When an ITO transparent electrode is formed by the spatter, there is less aging of luminescence brightness than what formed membranes by vacuum

evaporation. As a sputter, DC sputter is desirable and it is 0.1 - 4 W/cm<sup>2</sup> as the injection power. A range is desirable. Especially as power of DC sputtering system, the range of 0.1 - 10 W/cm<sup>2</sup>, especially 0.2 - 5 W/cm<sup>2</sup> is preferably desirable. Moreover, a membrane formation rate is 2 - 100 nm/min, especially 5 - 50 nm/min. A range is desirable.

[0085] What is necessary is not to restrict and just to use inert gas, such as Ar, helium, Ne, Kr, and Xe, or these mixed gas especially as sputtering gas. As a pressure at the time of the sputter of such sputtering gas, it is usually good at about 0.1-20Pa.

[0086] The thickness of a hole impregnation electrode usually has [ that what is necessary is just to have the thickness more than / which can perform hole impregnation enough / fixed ] the especially desirable range of 10-300nm 5-500nm.

[0087] The organic EL device of this invention may prepare a protection electrode in an electron injection electrode top, i.e., an organic layer and the opposite side. By preparing a protection electrode, an electron injection electrode is protected from the open air, moisture, etc., deterioration of a configuration thin film is prevented, electron injection effectiveness is stabilized, and an element life improves by leaps and bounds. Moreover, this protection electrode is very low resistance, and when resistance of an electron injection electrode is high, it also has a function as a wiring electrode. When this protection electrode contains any one sort of aluminum, aluminum and transition metals (however, Ti is removed), Ti, or the titanium nitride (TiN), or two sorts or more and these are used independently, it is desirable respectively in a protection electrode aluminum:90 - 100at% and Ti:90 - 100at% and that TiN:90-100 mol% degree content is carried out at least. Moreover, although the mixing ratio when using two or more sorts is arbitrary, as for the content of Ti, in mixing of aluminum and Ti, less than [ 10at% ] is desirable. Moreover, the laminating of the layer which contains these independently may be carried out. When especially aluminum, aluminum, and transition metals are used as the below-mentioned wiring electrode, a good effect is acquired, corrosion resistance of TiN is high and its effect as a closure film is large. TiN may be deflected from the stoichiometric composition about 10%. furthermore, the alloy of aluminum and transition metals -- transition metals, especially Sc, Nb, Zr, Hf, Nd, Ta, Cu, Si, Cr, Mo, Mn, nickel, Pd, Pt, W, etc. -- desirable -- these grand totals -- less than [ 10at% ] -- further -- desirable -- less than [ 5at% ] -- especially -- desirable -- less than [ 2at% ] -- you may contain. The thin film resistor at the time of making it function as wiring material is lowered, so that there are few contents of transition metals.

[0088] The range of 100-1000nm is especially preferably desirable [ thickness / that what is necessary is just to consider as the thickness more than fixed ], in order that the thickness of a protection electrode may secure electron injection effectiveness and may prevent penetration of moisture, oxygen, or an organic solvent 100nm or more still more preferably 50nm or more preferably. When a protection electrode layer is too thin, the effect of this invention is not acquired, and the step coverage nature of a protection electrode layer becomes low, and connection with a terminal electrode becomes less enough. On the other hand, if a protection electrode layer is too thick, since the stress of a protection electrode layer will become large, the growth rate of a dark spot will become quick. In addition, the thickness in the case of making it function as a wiring electrode is usually 100-500nm, when membrane resistance is high and compensates this, since the thickness of an electron injection electrode is thin. When functioning as a degree and other wiring electrodes, it is about 100-300nm.

[0089] What is necessary is just to usually set it to about 50-1000nm as thickness of the whole which combined the electron injection electrode and the protection electrode, although there is especially no limit.

[0090] after electrode membrane formation -- said protection electrode -- in addition, SiOX etc. -- the protective coat using organic materials, such as a carbon fluoride polymer containing an inorganic material, Teflon, and chlorine, etc. may be formed. A protective coat may be transparent, or may be opaque, and thickness of a protective coat is set to about 50-1200nm. the sputter besides the aforementioned reactant sputter with a common protective coat, vacuum deposition, and PECVD -- what is necessary is just to form by law etc.

[0091] Next, the organic EL device of this invention is explained. The laminating of the organic

electroluminescence structure is carried out on the substrate, and the organic EL device of this invention is arranged at the connection of the closure board arranged so that it may have a predetermined opening on this organic electroluminescence structure, and this closure board, and has the spacer which maintains a closure board in a predetermined distance from a substrate, and the adhesives for the closures for fixing a closure board and sealing the organic electroluminescence structure. And in the closed space,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{BaH}_2$ , and  $\text{AlLiH}_4$  of a drying agent are arranged in the non-contact condition at the organic electroluminescence structure, and closure gas is enclosed.

[0092] As for the closure gas within an airtight case, the inert gas of Ar, helium, and  $\text{N}_2$  grade is used. However, when using  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$ , and  $\text{BaH}_2$  for a drying agent,  $\text{N}_2$  is desirable, but since  $\text{N}_2$  cannot be used for closure gas if it becomes an elevated temperature when using  $\text{AlLiH}_4$  for a drying agent, it is desirable to use Ar. As for especially the moisture content of this closure gas, it is desirable that it is 1 ppm or less 10 more ppm or less 100 ppm or less. Although there is especially no lower limit in this moisture content, it is usually about 0.1 ppm. By using such closure gas, deterioration by the chemical reaction of the hole impregnation electrode of the organic electroluminescence structure, an organic layer, electron injection electrodes, these interfaces, moisture, etc., etc. is controlled, and the initial engine performance can maintain for a long period of time.

[0093] As a material of a closure board, although the transparence thru/or translucent material of glass, a quartz, resin, etc., etc. is mentioned, glass is more preferably desirable. As such glass material, the thing of glass presentations, such as soda lime glass, lead alkali glass, borosilicate glass, aluminosilicate glass, and silica glass, is desirable. Moreover, as for a closure board, it is desirable that it is plate-like. a closure board -- digging -- being crowded -- etc. -- although it may prepare and a drying agent may be arranged there, since it becomes a cost rise, as for digging and preparing \*\*\*\*, it is desirable to use cheap plate glass. As the plate manufacturing method, the roll-out method, the downloading method, the fusion method, a float glass process, etc. are desirable. As a surface treatment method of glass material, polishing processing processing,  $\text{SiO}_2$  barrier coat processing, etc. are desirable. Also in these, glass material without surface treatment can use it cheaply with the soda lime glass by which plate manufacturing was carried out with the float glass process, and it is desirable. As a closure board, a metal plate, a plastic sheet, etc. can also be used besides a glass plate.

[0094] Especially as a means to adjust the height of a closure board, although not restricted, it is desirable to use a spacer. By using a spacer, desired height can be obtained cheaply and easily. As a material of a spacer, a resin bead, a silica bead, a glass bead, glass fiber, etc. are mentioned, and a glass bead etc. is especially desirable. Moreover, as the thickness, it is usually 1-500 micrometers preferably. It is 1-200 micrometers more preferably. It is 1-20 micrometers especially. Or 100-200 micrometers A degree thing is desirable.

[0095] In addition, when a crevice is formed in a closure board, even if it uses it, it is not necessary to use a spacer. As desirable magnitude in the case of using it, although it is good in said range, it is 1-20 micrometers especially. A range is desirable. although the coverage of adhesives changes with magnitude of the spacer to be used etc. -- usually -- 1 - 100  $\text{mg}/\text{cm}^2$  -- more -- desirable -- 1 - 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  A degree is desirable.

[0096] As for a spacer, using with the adhesives for the closures is desirable. By using with the adhesives for the closures, immobilization of a spacer and the closure can be performed to coincidence. Although a spacer is usually the granular object to which particle size was equal, as long as especially the configuration is not limited and there is no trouble in the function as a spacer, it may be various configurations. In addition, the adhesives itself may serve as a spacer or a spacer may be formed in a closure board and one.

[0097] As adhesives, cation hardening type ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive is used preferably. 140 degrees C or less of glass transition temperature of the class component for an organic electroluminescence laminated-structure soma are about 80-100 degrees C especially. Therefore, since the curing temperature is about 140-180 degrees C when the adhesives of the usual heat-curing mold are used, the organic electroluminescence structure will soften in the case of hardening of adhesives, and deterioration of a property will arise. On the other hand, in the case of ultraviolet curing mold adhesives,

softening of such the organic electroluminescence structure is not produced. However, since the ultraviolet curing mold adhesives used for a current general one are acrylic, the acrylic monomer in a component volatilizes in the case of hardening, and it will have a bad influence on each component of the above-mentioned organic electroluminescence structure, and will degrade the property. Then, in this invention, there are no above problems or it is desirable to use the ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive of the above-mentioned cation hardening type which are very few adhesives.

[0098] In addition, although marketed as ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive, the epoxy resin adhesive of an ultraviolet-rays heat hardening concomitant use mold may be contained in inside. In this case, since it has mixed or denaturalized in many cases and neither the problem of volatilization of the acrylic monomer of the aforementioned acrylic resin nor the problem of the curing temperature of a heat-curing mold epoxy resin is solved, acrylic radical hardening type resin and a heat hardening type epoxy resin are not desirable as adhesives used for the organic EL device of this invention.

[0099] The Lewis acid generated by optical exposure including the Lewis acid salt mold-curing agent which emits a Lewis acid catalyst in the photolysis by the optical exposure of ultraviolet rays etc. as a main curing agent serves as a catalyst, and the epoxy resin which is a principal component carries out the polymerization of the cation hardening type ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive according to the reaction mechanism of a cationic polymerization mold, and it is the adhesives of the type to harden.

[0100] As an epoxy resin which is the principal component of the above-mentioned adhesives, epoxidation olefine resin, cycloaliphatic epoxy resin, a novolak epoxy resin, etc. are mentioned. Moreover, as the above-mentioned curing agent, the Lewis acid salt of aromatic series diazonium, the Lewis acid salt of diaryl iodonium, the Lewis acid salt of triaryl sulfonium, the Lewis acid salt of a triaryl selenium, etc. are mentioned.

[0101] Although especially the height of the organic EL device structure formed is not restricted, its range of 300-800nm is usually especially desirable 100-1000nm. Moreover, as a distance from the organic EL device structure membrane formation side of a substrate to the lower limit side of a closure board, it is 200 micrometers preferably. It is 80-150 micrometers especially hereafter. The range of a degree is desirable.

[0102] Since an organic EL device is very weak for moisture, as for adhesion immobilization of a closure board, and enclosure of closure material, it is desirable to be carried out under inert gas ambient atmospheres, such as desiccation N<sub>2</sub>, and Ar, helium. Since CaH<sub>2</sub>, SrH<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub>, and AlLiH<sub>4</sub> of a drying agent tend to react with water, in order to reduce the moisture content in closure space, it is desirable to use what was fully dried. It is desirable to carry out in an in process, without exposing even the laminating of the organic electroluminescence structure, arrangement of a drying agent, and the closure to an outside system.

[0103] In a configuration of taking out the light which emitted light from the substrate side as a substrate material, the transparence thru/or translucent material of glass, a quartz, resin, etc., etc. is used. moreover -- the case of a reverse laminating -- a substrate -- transparence -- even when -- it may be opaque, and the ceramics etc. may be used when opaque.

[0104] Moreover, the luminescent color may be controlled using the color conversion film which contains a color filter film and fluorescence material in a substrate, or a dielectric reflective film.

[0105] What is necessary is to adjust the property of a color filter according to the light in which an organic EL device emits light, and just to optimize ejection effectiveness and color purity, although what is necessary is just to use for a color filter film the color filter used with the liquid crystal display etc.

[0106] Moreover, if the color filter which can cut the outdoor daylight of short wavelength in which an EL element material and a fluorescence conversion layer carry out light absorption is used, the contrast of the lightfastness and a display of an element will also improve.

[0107] Moreover, it is good as for instead of a color filter using an optical thin film like dielectric multilayers.

[0108] Although a fluorescence conversion filter film is absorbing the light of EL luminescence and making light emit from the fluorescent substance in a fluorescence conversion film and performs color

conversion of the luminescent color, it is formed from three, a binder, a fluorescence material, and a light absorption material, as a presentation.

[0109] As for a fluorescence material, it is [ that what is necessary is just to use what has a high fluorescence quantum yield ] fundamentally desirable for absorption to be strong in EL luminescence wavelength region. What is necessary is in fact, for laser coloring matter etc. to be suitable and just to use a rhodamine system compound, a perylene system compound, a cyanine system compound and a phthalocyanine system compound (for a subphthalocyanine etc. to be included), a naphthalo imide system compound and a condensed-ring hydrocarbon system compound, a condensation heterocycle system compound, a styryl system compound, a coumarin system compound, etc.

[0110] As for a binder, what can perform detailed patterning in photolithography, printing, etc. is [ that what is necessary is just to choose a material which does not quench fluorescence fundamentally ] desirable. Moreover, a material which does not receive a damage at the time of membrane formation of ITO and IZO is desirable.

[0111] When the light absorption of a fluorescence material is insufficient, it uses, but when there is no necessity, it is not necessary to use a light absorption material. Moreover, a light absorption material should just choose a material which does not quench the fluorescence of a fluorescence material.

[0112] Although the organic EL device of this invention is used as an EL element of a direct-current drive mold, it can also usually be considered as an alternating current drive or a pulse drive. Applied voltage is usually made into about 2-20V.

[0113]

[Example] Next, an example is shown and this invention is explained more concretely.

[0114] As it was below the <example 1>, the passive-matrix light emitting device was produced.

[0115] On the 7059 glass substrates by Corning, Inc., membranes were formed and patterning of the ITO transparent electrode (hole impregnation electrode) was carried out so that the pixel (280x280 micrometers per pixel) of 64x256 dots might be constituted from 85nm of thickness. And the substrate with which the hole impregnation electrode was formed was cleaned ultrasonically using neutral detergent, an acetone, and ethanol, and it pulled up out of boiling ethanol, and dried. Subsequently, it is the surface UV/O<sub>3</sub>. After washing, it fixed to the substrate electrode holder of a vacuum evaporation system, and the inside of a tub was decompressed to  $1 \times 10^{-4}$  or less Pa. And 4, 4', and a 4"-tris (-N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino) triphenylamine (m-MTDATA) were vapor-deposited in thickness of 40nm by evaporation rate 0.2 nm/sec., and it considered as the hole impregnation layer. next, N and N' - diphenyl-N and N' -- the -m-tolyl -4 and 4' -- the - diamino -1 and 1' - biphenyl (following, TPD) was vapor-deposited in thickness of 35nm by evaporation rate 0.2 nm/sec., and it considered as the hole transportation layer. Next, tris (8-quinolinolato) aluminum (the following and Alq<sub>3</sub>) was vapor-deposited in thickness of 50nm by evaporation rate 0.2 nm/sec., and it considered as the luminous layer. Subsequently, in DC sputter, the AlLi alloy film whose Li concentration is 7.3at(s)% was formed in thickness of 0.5nm, and it considered as the electron injection electrode. At this time, injection power set distance of the diameter of 4 inch, a substrate, and a target to 90mm for the magnitude of 100W and a target by the pressure of 1.0Pa at the time of a spatter at sputtering gas using Ar. And aluminum protection electrode was formed in thickness of 200nm by DC sputter using aluminum target.

[0116] This organic electroluminescence structure moved the substrate by which the laminating was carried out to the glove box which circulated N<sub>2</sub> gas. And as a drying agent, it put into the network, and it arranges and fixed and 100mg of CaH<sub>2</sub> particles was applied on the glass substrate in the state of un-hardening ultraviolet curing mold epoxy resin adhesive (Three Bond 30Y296D). And it is 100 micrometers as a closure board. Substrates are printed for 7059 by Corning, Inc. another glass processed so that the airtight space of a degree might be prepared in piles, and it is 3kg/cm<sup>2</sup> with doubling. It pressurized by the pressure and the thin layer of adhesives was formed between the glass substrate and the closure board. At this time, it is 7 micrometers in adhesives. A spacer is scattered by 1wt% and the thickness of adhesives is 7 micrometers. It was made to become. And UV light was irradiated, adhesives were stiffened and the organic EL device was obtained. 0.01mg /per three of amounts of a drying agent was set to 3 mm 1mm of space within an airtight case.

[0117] Direct current voltage is impressed to the obtained organic EL device in an atmospheric-air ambient atmosphere, and they are the bottom of an acceleration condition with a temperature of 70 degrees C, and 10 mA/cm<sup>2</sup>. The continuation drive was carried out by constant current density, and relative change of brightness and expansion of an area non-emitting light were measured.

[0118] The relative luminance after a 600-hour drive of this organic EL device was 0.95-1.1. Moreover, the rate of an area non-emitting light after 1% or less and a 600-hour drive of the rate of an area non-emitting light after a 400-hour drive was 3% or less. Relative luminance was calculated as the value of the brightness when setting initial brightness to 1, i.e., the brightness / initial brightness after a drive. The rate of an area non-emitting light was calculated as (an area non-emitting light) / (area of a pixel) x100(%).

[0119] SrH<sub>2</sub> of tales doses was used instead of CaH<sub>2</sub> as a <example 2> drying agent, and also the organic EL device was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1.

[0120] This organic EL device of the relative luminance after a 600-hour drive was also 0.95-1.1. Moreover, the rate of an area non-emitting light after 1% or less and a 600-hour drive of the rate of an area non-emitting light after a 400-hour drive was 3% or less.

[0121] Used AlLiH<sub>4</sub> of tales doses instead of CaH<sub>2</sub> as a <example 3> drying agent, and Ar gas was used instead of N<sub>2</sub> gas as closure gas, and also the organic EL device was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1.

[0122] This organic EL device of the relative luminance after a 600-hour drive was also 0.95-1.1. Moreover, the rate of an area non-emitting light after 1% or less and a 600-hour drive of the rate of an area non-emitting light after a 400-hour drive was 3% or less.

[0123] When BaH<sub>2</sub> of tales doses was used instead of CaH<sub>2</sub> as a <example 4> drying agent, and also the organic EL device was obtained like the example 1 and having been evaluated like the example 1, the effect as an example 1 that this organic EL device was also the same was acquired.

[0124] The <example 5> electron injection electrode was set to Li<sub>2</sub>O instead of AlLi, and also the organic EL device was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1.

[0125] This organic EL device of the relative luminance after a 600-hour drive was also 0.95-1.1. Moreover, the rate of an area non-emitting light after 1% or less and a 600-hour drive of the rate of an area non-emitting light after a 400-hour drive was 3% or less.

[0126] The <example 6> electron injection electrode was set to LiF instead of AlLi, and also the organic EL device was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1.

[0127] This organic EL device of the relative luminance after a 600-hour drive was also 0.95-1.1. Moreover, the rate of an area non-emitting light after 1% or less and a 600-hour drive of the rate of an area non-emitting light after a 400-hour drive was 3% or less.

[0128] The zeolite of tales doses was used instead of CaH<sub>2</sub> as a <example 1 of comparison> drying agent, and also the organic EL device was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1.

[0129] This organic EL device was [ the relative luminance after 1.5 or more and a 300 hour drive of the relative luminance after a 100 hour drive ] two or more. Moreover, the rate of an area non-emitting light after 5% or more and a 250-hour drive of the rate of an area non-emitting light after a 100-hour drive was 10% or more. 20% or more, the rate of an area non-emitting light became in 400 hours, and the rate of an area non-emitting light became 30% or more in 600 hours.

[0130] Thickness of the <example 2 of comparison> electron injection electrode was set to 4nm, and also the organic EL device was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1.

[0131] Although the rate of an area non-emitting light after a 1000-hour drive of this organic EL device was 1% or less, the relative luminance after a 200-hour drive was [ the relative luminance after 0.5 or less and a 600 hour drive of the relative luminance after 0.8 or less and a 400 hour drive ] 0.4 or less.

[0132] BaO of tales doses was used instead of CaH<sub>2</sub> as a <example 3 of comparison> drying agent, and also the organic EL device was obtained like the example 1, and it evaluated like the example 1.

[0133] When this organic EL device was driven for 180 hours, it stops having emitted light, and it stopped functioning as an element.

[0134] They are an ITO transparent electrode and a hole impregnation layer (m-MTDATA) on a substrate like the <example 7> example 1, Li and Alq3 after forming a hole transportation layer (TPD) and a luminous layer (Alq3) Vapor codeposition was carried out to the thickness of 40nm, it considered as the electron injection layer (Li concentration 1.5wt%), and aluminum electrode (cathode) was further formed in thickness of 200nm, this organic electroluminescence structure was closed like the example 1, the organic EL device was obtained, and it evaluated like the example 1.

[0135] This organic EL device of the relative luminance after a 600-hour drive was also 0.95-1.1. Moreover, the rate of an area non-emitting light after 1% or less and a 600-hour drive of the rate of an area non-emitting light after a 400-hour drive was 3% or less.

[0136] Moreover, direct current voltage is impressed to the organic EL device of examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison under acceleration conditions of the temperature of 60 degrees C, and 95% of humidity RH, and it is 10 mA/cm<sup>2</sup>. The continuation drive was carried out by constant current density for 1000 hours, and relative change of brightness and expansion of an area non-emitting light were measured. The organic EL device of this invention of relative change of brightness and expansion of an area non-emitting light was very small under high humidity as compared with the thing of the example of a comparison.

[0137]

[Effect of the Invention] As mentioned above, by this invention, it can manufacture easily and the effect of moisture etc. is eliminated as much as possible, deterioration with the passage of time especially expansion of an area non-emitting light, and change of brightness are small, and the long lasting organic EL device which can maintain the initial engine performance for a long period of time can be offered.

---

[Translation done.]